

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2000001596
Publication date: 2000-01-07
Inventor: MISHIMA YASUHIRO; WADA KAZUHITO
Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- **international:** C08L51/00; C08K5/103; C08K5/13; C08K5/34;
C08K5/3477; C08K5/524; C08L33/08; C08L35/00;
C08L51/04
- **european:**
Application number: JP19980178754 19980625
Priority number(s):

Abstract of JP2000001596

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin compsn. which gives a molded article having a low head impact index, a high heat distortion resistance, and excellent external appearance and moldability.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by adding 0.01-5 pts.wt. at least one stabilizer selected from among hindered amine stabilizers (a), phosphite stabilizers (b), and hindered phenol compds. (c) and 0.05-8 pts.wt. ester lubricant (d) to 100 pts.wt. resin compsn. which comprises an acrylic ester copolymer (I) prepd. by copolymerizing an arom. vinyl compd. and a monomer copolymerizable therewith, 15-80 pts.wt. maleimide copolymer (II) prepd. by copolymerizing a maleimide monomer, an alkyl (meth)acrylate, an arom. vinyl compd., a vinyl cyanide compd., and a monomer copolymerizable therewith, and 20-85 pts.wt. graft copolymer (III) prepd. by copolymerizing a rubbery polymer (A) and a monomer mixture comprising an arom. vinyl compd., a (meth) acrylic ester, a vinyl cyanide compd., and a monomer copolymerizable therewith and in which the rubbery polymer content is 5-50 wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-1596

(P2000-1596A)

(43) 公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 51/00

C 0 8 L 51/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/103

C 0 8 K 5/103

5/13

5/13

5/34

5/34

5/3477

5/3477

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-178754

(22) 出願日

平成10年6月25日(1998.6.25)

(31) 優先権主張番号

特願平10-104286

(32) 優先日

平成10年4月15日(1998.4.15)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 三島 育宏

兵庫県加古川市尾上町養田1432-7

(72) 発明者 和田 一仁

兵庫県明石市花園町1-21 シティハイツ

I I I -503

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

(修正有)

【課題】 成形体の頭部衝撃指数が低く、耐熱変形性が高く、外観性、成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 芳香族ビニル化合物及びこれらと共重合可能な単量体を重合してなるアクリル酸エステル系共重合体 (I)、マレイミド系単量体、アルキル(メタ)アクリレート、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、及びこれらと共重合可能な単量体を重合してなるマレイミド系共重合体 (II) 15~80重量部、ゴム重合体

(A)、及び芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物、及びこれらと共重合可能な単量体の単量体混合物を重合してなるグラフト共重合体 (III) 20~85重量部からなり、かつゴム重合体含量が5~50重量%である樹脂組成物100重量部に対し、下記の安定剤 (イ)、(ロ)、(ハ) のうちの1種以上0.01~5重量部及び又は下記の滑剤

(二) 0.05~8重量部を添加してなる熱可塑性樹脂組成物。

(イ) ヒンダードアミン系安定剤。

(ロ) ファイト系安定剤。

(ハ) ヒンダードフェノール系化合物。

(二) エステル系滑剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アクリル酸エステル40～85重量%、シアン化ビニル化合物15～40重量%、芳香族ビニル化合物45重量%以下及びこれらと共重合可能な単量体0～30重量%（合計100重量%）を重合してなるT_gが20℃以下で、かつゲル含有量が10重量%以下のアクリル酸エステル系共重合体（I）5～65重量部、マレイミド系単量体5～50重量%、アルキル（メタ）アクリレート0～50重量%、芳香族ビニル化合物0～85重量%、シアン化ビニル化合物0～40重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0～20重量%（合計100重量%）を重合してなるマレイミド系共重合体（II）15～80重量部、体積平均粒径が50～1000nmのジエン系ゴム重合体、オレフィン系ゴム重合体、アクリル系ゴム重合体、シリコン系ゴム重合体から選ばれる少なくとも1種のゴム重合体（A）10～90重量部の存在下に、芳香族ビニル化合物10～90重量%、（メタ）アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体10～90重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0～30重量%（合計100重量%）の単量体混合物10～90重量部を重合してなるグラフト率が10～70重量%であるグラフト共重合体（III）20～85重量部からなる樹脂組成物であって、かつ該樹脂組成物中のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度（30℃、N，N-ジメチルホルムアミド溶液中）が0.3～1.2dl/g、ゴム重合体含量が5～50重量%である樹脂組成物100重量部に対し、下記の安定剤（イ）、（ロ）、（ハ）のうちの少なくとも1種0.01～5重量部及び又は下記の滑剤（ニ）0.05～8重量部を添加してなる熱可塑性樹脂組成物。

（イ）エステル基を分子内に有する分子量450以上、かつ融点50℃以上のヒンダードアミン系安定剤

（ロ）分子量550以上、かつ融点100℃以上のホスファイト系安定剤

（ハ）エステル基あるいはシアヌレート基を分子内に有する分子量500以上、融点50℃以上のヒンダードフェノール系化合物

（ニ）分子内にエステル基を2ヶ以上有し、かつ分子量600以上のエステル系滑剤。

【請求項2】マレイミド系共重合体（II）が芳香族ビニル化合物及び又はアルキル（メタ）アクリレートを49モル%以上含有する共重合体である請求項1の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】マレイミド系共重合体（II）がT_g100～200℃の共重合体である請求項1の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】アクリル酸エステル系共重合体（I）、マレイミド系共重合体（II）およびグラフト共重合体（III）が、乳化重合法で重合してなる共重合体である請求項1の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】マレイミド系共重合体（II）が、マレイミド系単量体5～50重量%、アルキル（メタ）アクリレート5～50重量%、芳香族ビニル化合物0～85重量%、シアン化ビニル化合物0～40重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0～20重量%（合計100重量%）を重合してなる共重合体である請求項1の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は、成形体の頭部衝撃指数（HIC：Head Injury Criteria）が低く、かつ耐熱変形性が高く、成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

20 【従来の技術】スチレン系樹脂、特にABS系樹脂はその優れた剛性、耐衝撃性、耐熱変形性、成形加工性等を有するため、各種雑貨、自動車の内外装材、ジャー炊飯器、電子レンジ、掃除機等の家電製品のハウジング部品や電話機、ファクシミリ等OA機器のハウジング、部品などに広く使用されている。

30 【0003】近年、特に自動車の内外装材では、高温下での寸法安定性、表面外観などの特性とともに、米国などの側面衝突規制に見られる様に、衝突時の安全性に関する特性の向上が望まれている。すなわち、側面衝突規制における内外装樹脂材料としては、成形体の頭部衝撃指数（HIC）が低く、かつ耐衝撃性が高く、更に耐熱変形性が高く、外観性（表面性）、成形加工性に優れた樹脂が要求されている。ちなみにFMVSSにおけるHICとは、加速度変化の一定時間の積分値における最大値として定義されている。

40 【0004】これらの特性を満足させるために各種の検討が行われているが、いまだ十分な特性を有するものが得られていない。例えば、特開昭59-20346号ではゴム強化スチレン系樹脂に特定の可塑剤を添加する方法が開示されているが、耐熱変形性が低く、可塑剤の揮発もあり、満足できるものではない。特定の組成を有するポリプロピレン系樹脂の使用も検討されているが、ヒケによる成形品表面の外観不良、ソリによる寸法安定性不良や他材料との接着性に劣るという欠点を有している。

50 【0005】また、ABS系樹脂とアクリル酸エステル系共重合体の組成物について、特開昭58-179257号ではゴム含有スチレン系樹脂とゲル含有率の高いアクリル酸エステル系共重合体とからなる組成物が、また特開昭63-17954号ではゴム含有マレイミドスチレン系共重合体とABS樹脂とアクリル酸エステル系共重合体とからなる組成物が耐薬品性を向上することが記載されているが、これらの組成物ではHIC値が高く、耐衝撃性が低く、表面外観不良が見られ、本発明の目的とするHIC値が低く、耐衝撃性が高く、耐熱変形

性が高く、外観性（表面性）、成形加工性に優れた樹脂は得られていない。

【0006】さらに、特開昭63-17954号に記載されているゴム含有マレイミド系共重合体とABS樹脂とアクリル酸エステル系共重合体とからなる組成物や特開平8-027336号に記載されているゴム含有マレイミド系共重合体とアクリル酸エステル系共重合体とからなる組成物においても、HIC値が低く、耐衝撃性が高く、外観性（表面性）に優れた樹脂は得られていない。

【0007】又、成形加工性についてはマレイミド系ABS樹脂では、特開昭62-236844号でヒンダードフェノール系化合物とホスファイト系化合物の併用系による熱安定性の改良が記載されているが、本発明の熱可塑性樹脂の様なアクリル酸エステル系共重合体

(I)、マレイミド系共重合体(II)、グラフト共重合体(III)からなるアロイでは、安定剤、滑剤の有効な安定剤、滑剤は提案されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の如き問題を解決し、成形体の頭部衝撃指数(HIC)が低く、かつ耐衝撃性が高く、更に耐熱変形性が高く、外観性（表面性）、成形加工性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】HIC値を低く、耐衝撃性を高く、耐熱変形性を高く、かつ外観性（表面性）と成形加工性を向上するためには、ゴム含有マレイミド系共重合体とアクリル酸エステル系共重合体とからなる組成物におけるマトリックスは、マレイミド系共重合体とアクリル酸エステル系共重合体をミクロ相分離させたポリマーアロイ構造とし、このミクロ相分離したマトリックスにマッチしたグラフト共重合体（強化成分）を見出す必要がある。更にミクロ相分離構造を維持しつつ、熱分解性の低いポリマー組成と金型汚染性に優れ、熱安定性の高い安定剤、滑剤を見出す必要がある。

【0010】本発明者らは、本課題を鋭意検討した結果、低Tg、低ゲル含有量のアクリル酸エステル系共重合体(I)と高Tgのマレイミド系共重合体(II)及びグラフト共重合体(III)からなるアロイに特定の安定剤、滑剤を使用した熱可塑性樹脂組成物が、HIC値が低く、耐衝撃性が高く、耐熱変形性が高く、かつ外観性（表面性）と成形加工性に優れることを見出し本発明に至った。

【0011】すなわち、本発明は、アクリル酸エステル40～85重量%、シアニ化ビニル化合物15～40重量%、芳香族ビニル化合物45重量%以下及びこれらと共重合可能な単量体0～30重量%（合計100重量%）を重合してなるTg（ガラス転移温度）が20℃以下、かつゲル含有量が10重量%以下のアクリル酸エス

テル系共重合体(I)5～65重量部、マレイミド系単量体5～50重量%、アルキル(メタ)アクリレート0～50重量%、芳香族ビニル化合物0～85重量%、シアニ化ビニル化合物0～40重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0～20重量%（合計100重量%）を重合してなるマレイミド系共重合体(II)15～80重量部、体積平均粒径が50～1000nmのジエン系ゴム重合体、オレフィン系ゴム重合体、アクリル系ゴム重合体、シリコン系ゴム重合体から選ばれる少なくとも1種のゴム重合体(A)10～90重量部の存在下に、芳香族ビニル化合物10～90重量%、(メタ)アクリル酸エステル、シアニ化ビニル化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体10～90重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0～30重量%（合計100重量%）の単量体混合物10～90重量部を重合してなり、グラフト率が10～70重量%であるグラフト共重合体(III)20～85重量部とからなる樹脂組成物であって、かつ該樹脂組成物中のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度(30℃、N,N-ジメチルホルムアミド溶液中)が0.3～1.2dl/gであり、かつゴム重合体含量が5～50重量%である樹脂組成物100重量部にに対し、下記(イ)、(ロ)、(ハ)から選ばれる少なくとも1種の安定剤0.01～5重量部及び又は下記の滑剤

(二)0.05～8重量部を添加してなる熱可塑性樹脂組成物を内容とする。

(イ)エステル基を分子内に有する分子量450以上、かつ融点50℃以上のヒンダードアミン系安定剤

(ロ)分子量550以上、かつ融点100℃以上のホスファイト系安定剤

(ハ)エステル基あるいはシアヌレート基を分子内に有する分子量500以上、融点50℃以上のヒンダードフェノール系化合物

(二)分子内にエステル基を2ヶ以上有し、かつ分子量600以上のエステル系滑剤。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル酸エステル系共重合体(I)は、HIC値を低くし、耐衝撃性を高くするために使用される部分であり、アクリル酸エステルは40～85重量%、HIC値、耐衝撃性の点から好ましくは50～80重量%、更に好ましくは55～75重量%である。シアニ化ビニル化合物は15～40重量%、耐衝撃性の点から好ましくは20～35重量%、更に好ましくは20～30重量%、芳香族ビニル化合物は0～45重量%、加工性の点から好ましくは0～30重量%、更に好ましくは2～25重量%である。これらと共重合可能な単量体は0～30重量%、好ましくは0～20重量部、更に好ましくは0～10重量部（合計100重量%）である。

【0013】アクリル酸エステルが40重量%未満では、HIC値が高く、耐衝撃性が低く、85重量%を越

10

20

30

40

50

えると、耐熱変形性が低く、剥離しやすくなる。また、シアン化ビニル化合物が15重量%未満では、剥離しやすく、HIC値が高くなり、40重量%を越えると剥離しやすく、HIC値が高く、耐衝撃性が低くなる。また、芳香族ビニル化合物が45重量%を越えると耐衝撃性が低く、HIC値が高くなる。アクリル酸エステル系共重合体(I)のT_gは、HIC値の点から20℃以下、好ましくは0℃以下、更に好ましくは-10℃以下である。20℃を越えるとHIC値が高くなる。

【0014】アクリル酸エステル系共重合体(I)のゲル含有量[ゲル含有量とは、メチルエチルケトン、2%溶液を23℃で24時間放置し、100メッシュの金網で濾過して濾過残渣を乾燥し、(濾過残渣重量/元の重量)×100%で表した値である。]は、10重量%以下、加工性の点から好ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下である。10重量%を越えると成形性が低下する。

【0015】また、アクリル酸エステル系共重合体(I)のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度(30℃、N、N-ジメチルホルムアミド溶液中)は、0.3~1.2dl/g、好ましくは0.4~1.0dl/g、更に好ましくは0.45~0.9dl/gである。0.3dl/g未満では耐衝撃性が、1.2dl/gを越えると加工性が低下する。

【0016】アクリル酸エステル系共重合体(I)に用いられるアクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等が挙げられる。これらのうちでは、ブチルアクリレートが工業的見地から好ましい。これらは単独または2種以上組み合わせ用いられる。

【0017】シアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、これらのうちではアクリロニトリルが工業的見地から好ましい。これらは単独または2種以上組み合わせ用いられる。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレン、クロルスチレン、ブロムスチレン等が挙げられ、これらのうちではスチレンが工業的見地から好ましい。これらは単独または2種以上組み合わせ用いられる。

【0018】また、前記化合物と共重合可能な単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイミド、N-フェニルマレイミドなどがあげられる。本発明のマレイミド系共重合体(II)は、マレイミド系単量体5~50重量%、好ましくは10~45重量%、更に好ましくは13~42重量%、アルキル(メタ)アクリレート0~50重量%、好ましくは5~45重量%、更に好ましくは10~42重量%、芳香族ビニル化合物0~85

重量%、好ましくは5~80重量%、更に好ましくは10~74重量%、シアン化ビニル化合物0~40重量%、好ましくは5~35重量%、更に好ましくは7~33重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0~20重量%、好ましくは0~10重量%、更に好ましくは0~7重量%(合計100重量%)からなる単量体混合物を重合してなる共重合体である。

【0019】マレイミド系共重合体(II)において、マレイミド系単量体が5重量%未満では耐熱性が、50重量%を越えると加工性が低下する。アルキル(メタ)アクリレートは、本発明の熱可塑性樹脂組成物のマトリックスのマイクロ構造を制御するために重要であり、耐衝撃性、加工性の点から5重量%以上使用するのが好ましい。アルキル(メタ)アクリレートは、50重量%を越えると耐熱性が低下する。シアン化ビニル化合物は、40重量%を越えると加工性が、芳香族ビニル化合物は85重量%を越えると耐衝撃性が、各々低下する。単量体混合物中のアルキル(メタ)アクリレート及び又は芳香族ビニル化合物の含有量は、熱安定性、耐衝撃性、耐金型汚染性の点から、好ましくは49モル%以上、更に好ましくは50モル%以上である。

【0020】マレイミド系共重合体(II)は、耐熱性の点から、T_gが100~200℃、好ましくは110~180℃、更に好ましくは115~170℃である。マレイミド系共重合体(II)は、耐衝撃性、加工性の点から、好ましくはメチルエチルケトン可溶分の還元粘度(30℃、N、N-ジメチルホルムアミド溶液中)が0.3~1.2dl/g、更に好ましくは0.35~1.0dl/g、特に好ましくは、0.40~0.9dl/gである。

【0021】本発明に用いられるマレイミド系共重合体(II)のマレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミド等が、アルキル(メタ)アクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート等が挙げられる。

【0022】芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレン、ビニルナフタレン等が、シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。工業的見地から、マレイミド系単量体としてはN-フェニルマレイミド、アルキル(メタ)アクリレートとしてはメチルメタクリレートが、シアン化ビニル化合物

としてはアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物としてはスチレン、 α -メチルスチレンが特に好ましい。これらは、単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0023】共重合可能な単量体としては、(メタ)アクリル酸およびその2-ヒドロキシルエチル、グリシジル等の(メタ)アクリル酸エステル系誘導体等が挙げられる。これらは、単独または2種以上組み合わせて用いてもよい。グラフト共重合体(III)におけるゴム重合体は、ジエン系ゴム重合体、オレフィン系ゴム重合体、アクリル系ゴム重合体、シリコン系ゴム重合体から選ばれる少なくとも1種のゴム重合体であり、その体積平均粒径は50~1000nm、好ましくは100~900nm、更に好ましくは150~800nmである。

【0024】ゴム重合体の具体例としては、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエン-アクリル酸エステルゴム、水素化スチレン-ブタジエンゴム等のジエン系ゴム重合体、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム等のオレフィン系重合体、ポリアクリル酸エステルゴム、エチレン-アクリル酸エステルゴム等のアクリル系ゴム重合体が挙げられ、単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0025】ゴム重合体は、酸基含有ラテックス(S)を使用する肥大法により製造されたものを少なくとも1種以上含むゴム重合体を使用するのが好ましい。酸基含有ラテックス(S)は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸のうちの少なくとも1種の不飽和酸(c)5~50重量%、アルキル基の炭素数が1~12の少なくとも1種の(メタ)アルキルアクリレート(d)50~95重量%、及び(c)、(d)と共重合可能な単量体0~40%を乳化重合させることにより調整することができる。

【0026】特に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸のうちの少なくとも1種の不飽和酸

(c)5~25重量%、アルキル基の炭素数が1~12の少なくとも1種のアルキルアクリレート(d)5~30重量%、アルキル基の炭素数が1~12のアルキルメタクリレート(e)80~20重量%、(c)、

(d)、(e)と共重合可能な芳香族ビニル単量体、及び又は分子中に2つ以上の重合性の官能基を有する単量体、及び又はシアン化ビニル化合物0~40%を重合させることにより調整したものが、HIC値、耐衝撃性、外観性(表面性)の点から好ましい。又、酸基含有ラテックス(S)の使用量は、ゴムラテックス100重量部(固形分)に対して0.1~15重量部(固形分)添加して凝集肥大を行わせる方法が、HIC値、耐衝撃性、外観性(表面性)、製造安定性の点から好ましい。

【0027】酸基含有ラテックス(S)に用いられる不飽和酸(c)としては、アクリル酸、メタクリル酸、イ

タコン酸、クロトン酸が例示でき、特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。アルキルアクリレートとしては、アクリル酸と炭素数1~12の直鎖或いは側鎖を有するアルコールのエステルが使用され、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等が例示でき、特にアルキル基の炭素数1~8のものが好ましい。これらは単独または2種以上組合わせて使用することができる。

10 【0028】アルキルメタクリレート(d)としては、メタクリル酸と炭素数1~12の直鎖或いは側鎖を有するアルコールのエステルが使用され、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が例示でき、特にアルキル基の炭素数1~8のものが好ましい。これらは単独または2種以上組合わせて使用できる。

【0029】これらの単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体やアクリロニトリル、メタクリロニトリルのようなシアン化ビニル化合物である。これらは単独または2種以上組合わせて使用できる。又、更にその他の共重合可能な単量体として、メタクリル酸アリル、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメリット酸トリアリルのような分子中に2つ以上の重合性の官能基を有するような単量体が挙げられる。これらは単独または2種以上組合わせて使用できる。

【0030】本発明のグラフト共重合体(III)はゴム重合体10~90重量部より好ましくは20~80重量部の存在下に芳香族ビニル化合物10~90重量%、好ましくは15~85重量%、更に好ましくは20~80重量%、(メタ)アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物の1種以上10~90重量%、好ましくは15~85重量%、更に好ましくは20~80重量%、及びこれらと共重合可能な単量体0~30重量%、好ましくは0~20重量%、更に好ましくは0~15重量%からなる単量体混合物(合計100重量%)90~10重量部、より好ましくは80~20重量部を重合して得られる。(メタ)アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物、芳香族ビニル化合物、グラフト率が上記の範囲外では、HIC値、耐衝撃性、外観性(表面性)、加工性が低下する。

【0031】(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのうちでは、メチルメタアクリレートが工業的見地から好ましい。これらは単独または2種以

上組み合わせて用いられる。

【0032】シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が、また芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、クロルスチレン、ブロムスチレン、ビニルナフタレン等が、工業的見地から好ましい。更に、シアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物としてはスチレンが特に好ましい。これらは、1種または2種以上であっても良い。

【0033】共重合可能な単体としては、(メタ)アクリル酸およびマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。これらは、1種または2種以上あっても良い。グラフト共重合体(III)はHIC値、耐衝撃性、外観性(表面性)、加工性の点から、ゴム重合体

(A) 10~90重量部、好ましくは20~85重量部、更に好ましくは30~80重量部の存在下に、単体混合物10~90重量部、好ましくは15~80重量部、更に好ましくは20~70重量部を重合してなる。グラフト共重合体(III)はグラフト率が10~70重量%、好ましくは20~60重量%、更に好ましくは25~55重量%である。グラフト率が上記の範囲外では、HIC値、耐衝撃性、外観性(表面性)、加工性が低下する。

【0034】本発明の範囲の組成が得られれば、アクリル酸エステル系共重合体(I)、マレイミド系共重合体(II)、グラフト共重合体(III)はいかなる重合法、開始剤、連鎖移動剤、界面活性剤を用いて製造したものでもかまわない。例えば、公知の塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化-懸濁重合法、乳化-塊状重合法等、本発明の範囲内の組成に制御できればどの重合法によって製造したものでもよい。

【0035】マトリックスのマイクロ構造の制御、グラフト共重合体(III)のグラフト率の制御の点から、上記の重合法は乳化重合法が好ましい。また、マトリックスのマイクロ構造の制御、グラフト共重合体とマトリックスの親和性の点から、好ましくは1種以上をラテックスブレンドすることが好ましい。更に、アクリル酸エステル系共重合体(I)、マレイミド系共重合体(II)、グラフト共重合体(III)の1種以上を同一の系(重合機)で他の重合体存在下に連続的に重合する方法が好ましい。

【0036】また、本発明の範囲であれば、いかなる開始剤、連鎖移動剤、乳化剤を用いて製造したものでもかまわない。開始剤は、過硫酸カリウム等の熱分解開始剤、Fe-還元剤-有機パーオキサイド等のレドックス系開始剤等公知の開始剤が使用できる。又、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、 α -メチルスチレンジマー、テルピノレン等公知の連鎖移動剤が使用できる。乳化剤とし

てはオレイン酸ソーダ、パルミチン酸ソーダ、ロジン酸ソーダ等の脂肪酸金属塩系乳化剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、炭素数12~20のアルキルスルホン酸ソーダ、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ等のスルホン酸金属塩系乳化剤等公知の乳化剤が使用できる。

【0037】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、アクリル酸エステル系共重合体(I) 5~65重量部、好ましくは8~55重量部、更に好ましくは10~45重量部、マレイミド系共重合体(II) 15~80重量部、好ましくは18~70重量部、更に好ましくは20~65重量部、グラフト共重合体(III) 20~85重量部、好ましくは23~80重量部、更に好ましくは25~75重量部(合計100重量部)を含む熱可塑性樹脂組成物である。

【0038】アクリル酸エステル系共重合体(I)が5重量部未満ではHIC値が高くなり、65重量部を越えると耐熱性、耐衝撃性が低下する。マレイミド系共重合体(II)が80重量部を越えるとHIC値が高くなり、20重量部未満では耐熱性が低下する。グラフト共重合体(III)が20重量部未満では、HIC値が高くなり、耐衝撃性が低下し、85重量部を越えると耐熱性、流動性が低下し好ましくない。

【0039】本発明の熱可塑性樹脂組成物は上記アクリル酸エステル系共重合体(I)、マレイミド系共重合体(II)、グラフト共重合体(III)の合計100重量部に対し、下記の安定剤(イ)、(ロ)、(ハ)のうちの1種以上0.01~5重量部、及び又は下記の滑剤(ニ)0.05~8重量部を添加してえられる。

(イ) エステル基を分子内に有する分子量450以上、かつ融点50℃以上のヒンダードアミン系安定剤

(ロ) 分子量550以上、かつ融点100℃以上のホスファイト系安定剤

(ハ) エステル基あるいはシアヌレート基を分子内に有する分子量500以上、融点50℃以上のヒンダードフェノール系化合物

(ニ) 分子内にエステル基を2ヶ以上有し、かつ分子量600以上のエステル系滑剤。

【0040】具体的には、(イ)のエステル基を分子内に有する分子量450以上、かつ融点50℃以上のヒンダードアミン系化合物としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、1,2,3,4-テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニルオキシカルボニル)ブタン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)、1,2,3,4-ブタン-テトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3,9-ビス

(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンの重縮物、1-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシカルボニル)ペンタン等が例示できる。これらは単独でもまた2種以上混合して使用することもできる。これらのヒンダードアミン系化合物は金型汚染性、耐候性、熱安定性に効果ある。

【0041】(ロ)の分子量550以上、かつ融点100℃以上のホスファイト系化合物としては、2, 2-メチルビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス-*n*-ニルフェニルペンタエリスリトールジホスファイト等が例示できる。これらは単独でもまた2種以上混合して使用することもできる。これらのホスファイト系化合物は金型汚染性、耐候性、熱安定性に効果ある。

【0042】(ハ)のエステル基あるいはシアヌレート基を分子内に有する分子量500以上、融点50℃以上のヒンダードフェノール系化合物としては、*n*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ3', 5'-ジ-*tert*-ブチルフェノール)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート)メタン、3, 9-ビス[1, 1, -ジメチル-2-{ β -(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(2', 6'-ジメチル-4'-*tert*-ブチル-3-ヒドロキシルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス[β -(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート等が例示できる。これらは単独でもまた2種以上混合して使用することもできる。これらのヒンダードフェノール系化合物は金型汚染性、耐候性、熱安定性に効果ある。

【0043】(ニ)の分子内にエステル基を2ヶ以上有し、かつ分子量600以上のエステル系滑剤としては、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、トリメチロールプロパントリステアレート、硬化牛脂、ポリグリセリンの脂肪酸エステル等の多価アルコールとカルボン酸のエステル、多価アルコールと多価カルボン酸のエステル、エステルオリゴマー等が挙げられる。

【0044】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記安定剤及び又は滑剤とともに更に通常よく知られた酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、顔料、帯電防止剤、滑剤

を必要に応じて適宜使用できる。例えば、スチレン系樹脂に用いられるフェノール系、イオウ系、リン系、ヒンダードアミン系の安定剤、抗酸化剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤及びオルガノポリシロキサン、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル、高級脂肪酸のアミドまたはビスアミドおよびその変性体、多価アミンと多価カルボン酸からなるアミド系オリゴマー及び高級脂肪酸の金属塩類等の内部滑剤、外滑剤等である。これらの安定剤は、単独でもまた2種以上混合して使用することもできる。

【0045】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、更に他のスチレン系樹脂、例えば、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン- α -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-マレイミド共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体等を50重量%以下、好ましくは40重量%以下で混合して使用することができる。

【0046】更に、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂等を混合することも可能である。本発明のアクリル酸エステル系共重合体(I)、マレイミド系共重合体(II)、グラフト共重合体(III)の樹脂混合物は、その製造方法によって異なるが、例えば、これらをラテックス、スラリー、溶液、粉末、ペレット等の状態あるいはこれらの組み合わせにて混合して製造することができる。

【0047】重合後のアクリル酸エステル系共重合体(I)のラテックス、マレイミド系共重合体(II)のラテックスおよび又はグラフト共重合体(III)のラテックスからポリマー粉末を回収する場合は通常の方法、例えばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムのようなアルカリ土類金属の塩、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムのようなアルカリ金属の塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸のような無機酸及び有機酸を添加することでラテックスを凝固した後、脱水乾燥する方法で実施できる。またスプレー乾燥法も使用できる。安定剤の使用量の一部を分散液の状態でこれら樹脂のラテックスあるいはスラリーに添加することもできる。

【0048】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、アクリル酸エステル系共重合体(I)、マレイミド系共重合体(II)、グラフト共重合体(III)の単独あるいはこれら2種以上の混合物からなる粉末、ペレットに対し、上記の安定剤、必要ならば滑剤、顔料等を配合し、バンバリミキサー、ロールミル、1軸押出し機、2軸押出し機等公知の熔融混練機にて混練することができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー

成形、真空成形等公知の成形加工法にて成形できる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例で示すが、これら実施例は本発明を限定するものではない。実施例中の「部」は重量部を、「%」は重量%を示す。

実施例及び比較例

1. アクリル酸エステル系共重合体 (I) の製造

共重合体 (I-a) の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素導入口、モノマー導入口、温度計の設置された反応器に、純水 250部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.0部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.5部、EDTA 0.01部、硫酸第一鉄 0.0025部を仕込んだ。

【0050】反応器を攪拌しながら窒素気流下に65℃まで昇温させた。65℃到達後、BA 75部、AN 23部、St 2部、tDM 0.32部、CHP 0.4部の混合物を連続的に7時間で滴下した。また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを重合時間1時間目に0.5部、3時間目に0.5部追加した。滴下終了後、65℃で1時間攪拌を続け、重合を終了し、共重合体 (I-a) を製造した。重合転化率、還元粘度、ゲル含量、ガラス転移温度 (T_g) を測定し表1に結果を示す。

【0051】共重合体 (I-b) の重合

共重合体 (I-a) と同様の方法で、単量体をBA 27部、2EHA 25部、MMA 5部、AN 33部、St 10部及びtDM 0.25部、CHP 0.4部として、共重合体 (I-b) を製造した。同様、表1に結果を示す。

【0052】

【表1】

		共重合体 (I)	
		I-a	I-b
単 量 体 等 (部)	BA	75	27
	2EHA	—	25
	MMA	—	5
	AN	23	33
	St	2	10
	tDM	0.32	0.25
	CHP	0.4	0.4
特 性	重合転化率 (%)	99	98
	還元粘度 (dl/g)	0.56	0.66
	ゲル含有量 (%)	0	0
	T _g (℃)	-24	-17

【0053】2. マレイミド系共重合体 (II) の製造 共重合体 (II-a) の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素導入口、モノマー導入口、温度計の設置された反応器に、純水 250部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1.0部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.5部、EDTA 0.01部、硫酸第一鉄 0.0025部を仕込んだ。

【0054】反応器を攪拌しながら窒素気流下に85℃まで昇温させた。65℃到達後、PMI 15部、AN 24部、St 31部、MMA 30部 (単量体混合物中のSt+MMAの量は53モル%)、tDM 0.35部、CHP 0.4部の混合物を連続的に7時間で滴下した。またジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを重合時間1時間目に0.5部、3時間目に0.5部追加した。滴下終了後、65℃で1時間攪拌を続け、重合を終了し、共重合体 (II-a) を製造した。表2に結果を示す。

【0055】共重合体 (II-b) の重合

共重合体 (II-a) と同様の方法で、単量体をPMI 30部、AN 15部、St 25部、MMA 25部、BA 5部 (単量体混合物中のSt+MMA量は50モル%)、及びtDM 0.26部、CHP 0.4部として、共重合体 (II-b) を製造した。同様、表2に結果を示す。

【0056】共重合体 (II-c) の重合

共重合体 (II-a) と同様の方法で、PMI 20部、AN 25部、St 55部 (単量体混合物中のSt量は48モル%)、tDM 0.31部、CHP 0.4部として、共重合体 (II-c) を製造した。同様、表2に結果を示す。

【0057】

【表2】

		共重合体 (II)		
		II-a	II-b	II-c
単 量 体 等 (部)	PMI	15	30	20
	AN	24	15	25
	St	31	25	55
	MMA	30	25	—
	BA	—	5	—
	tDM	0.35	0.26	0.31
	CHP	0.40	0.40	0.40
特 性	重合転化率 (%)	98	99	99
	還元粘度(dL/g)	0.55	0.67	0.621

【0058】3. ゴム重合体の製造

ゴム重合体 (B-1) の製造

第一段階として、ゴム重合体 (A-1) に肥大化させるために必要な未肥大ゴム重合体 (B-1) を製造した。100L重合機に、純水 230部、過硫酸カリウム 0.2部、tDM 0.15部を仕込んだ。

【0059】重合機内の空気を真空ポンプで除いた後、オレイン酸ナトリウム 0.6部、ロジン酸ナトリウム 2部、ブタジエン 100部を仕込んだ。系の温度を 60℃まで昇温し、重合を開始した。重合は25時間で終了した。重合転化率は96%、未肥大ゴム重合体 (B-1) の粒径は83nmであった。

ゴム重合体 (B-2) の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素導入口、モノマー導入口、温度計の設置された反応器に、純水 200部、パルミチン酸ナトリウム 0.2部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.5部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.01部、硫酸第一鉄 0.0025部を仕込んだ。反応器を攪拌しながら窒素気流下に55℃まで昇温させた。55℃に到達後、BA 85部、BMA 10部、2EHA 5部、TAC 1.5部、CHP 0.3部の単量体混合物を7時間かけて滴下した。パ

ルミチン酸ナトリウムを単量体混合物7時間滴下中の1時間後に0.3部、3時間後に0.5部、5時間後に0.5部添加した。滴下終了後、55℃で1時間攪拌を続け重合を終了した。重合転化率は98%、未肥大ゴム重合体 (B-2) の粒径は110nmであった。

【0060】ゴム重合体 (A-1) の製造

第二段階として、未肥大ゴム重合体 (B) からゴム重合体 (A) に肥大化させるために必要な酸基含有ラテックス (S) を以下のように製造した。攪拌機、還流冷却器、窒素導入口、モノマー導入口、温度計の設置された反応器に、純水 200部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.6部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.5部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.01部、硫酸第一鉄 0.0025部を仕込んだ。

【0061】反応器を攪拌しながら窒素気流下に70℃まで昇温させた。70℃に到達後、2EHMA 25

部、BA 5部、tDM 0.1部、CHP 0.15部の単量体混合物を2時間かけて滴下後、更にBMA 50部、2EHA 4部、MAA 16部、tDM 0.25部、CHP 0.15部を4時間かけて滴下し、滴下終了後、70℃で1時間攪拌を続け重合を終了し、酸基含有ラテックス (S-1) を得た。表3に結果を示す。

【0062】

【表3】

			酸基含有ラテックス (S)	
			S-1	S-2
単 量 体 等 (部)	1 段 目	2EHMA	25	4
		BA	5	20
		MAA	—	1
		tDM	0.1	0.05
		CHP	0.15	0.10
	2 段 目	BMA	50	55
		2EHA	4	5
		MAA	16	15
		tDM	0.25	0.2
		CHP	0.15	0.3
特性	重合転化率 (%)		99	99

【0063】第三段階として、先に製造した未肥大ゴム重合体 (B-1) と酸基含有ラテックス (S-1) を使用し、ゴム重合体 (A-1) を製造した。未肥大ゴム重合体 (B-1) のラテックス100部 (固形分) に酸基含有ラテックス (S-1) 3.5部 (固形分) を60℃で添加後、攪拌を1時間続けて肥大化させ、ゴム重合体 (A-1) の製造を行った。ゴム重合体 (A-1) の粒径は、420nmであった。

【0064】ゴム重合体 (A-2) の製造

酸基含有ラテックス (S-1) と同様にして表3に示す単量体混合物を使用し、酸基含有ラテックス (S-2) を製造した。ゴム重合体 (A-2) は、酸基含有ラテックス (S-2) を2.0部 (固形分) 使用する以外は、ゴム重合体 (A-1) と同様の方法にて、製造した。未肥大ゴム重合体 (B-1) のラテックス100部 (固形分) に酸基含有ラテックス (S-2) 2部 (固形分) を60℃で添加後、攪拌を1時間続けて肥大化させ、ゴム重合体 (A-2) の製造を行った。ゴム重合体 (A-

2) の粒径は、640nmであった。

【0065】ゴム重合体 (A-3) の製造

先に製造した未肥大ゴム重合体 (B-2) と酸基含有ラテックス (S-1) を使用し、ゴム重合体 (A-3) を製造した。未肥大ゴム重合体 (B-2) のラテックス100部 (固形分) に酸基含有ラテックス (S-1) 3.2部 (固形分) を60℃で添加後、攪拌を1時間続けて肥大化させ、ゴム重合体 (A-3) の製造を行った。ゴム重合体 (A-3) の粒径は、360nmであった。

【0066】4. グラフト共重合体 (III) の製造

グラフト共重合体 (III-a) の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素導入口、モノマー導入口、温度計の設置された反応器に、純水 280部、ゴム重合体 (A-1) 65部 (固形分)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.3部、EDTA 0.01部、硫酸第一鉄 0.0025部を仕込んだ。反応器を攪拌しながら窒素気流下に60℃まで昇温させた。60℃到達後にAN 8部、St 14部、MMA 13部、CHP 0.3部の混合物を連続的に5時間で滴下した。滴下終了後、60℃で2時間攪拌を続け、重合を終了し、グラフト重合体 (III-a) を得た。表4に結果を示す。

【0067】グラフト共重合体 (III-b) の製造

10

*グラフト共重合体 (III-a) と同様の方法で、ゴム重合体 (A-2) 70部にAN 8部、St 22部、CHP 0.3部にて重合させ、グラフト共重合体 (III-b) を製造した。結果を表4に示す。

グラフト共重合体 (III-c) の製造

グラフト共重合体 (III-a) と同様の方法で、ゴム重合体 (A-3) 60部にAN 10部、St 10部、MMA 20部、CHP 0.3部にて重合させ、グラフト共重合体 (III-c) を製造した。結果を表4に示す。

【0068】グラフト共重合体 (III-d) の製造

グラフト共重合体 (III-a) と同様の方法で、ゴム重合体 (B-1) 50部にAN 10部、St 25部、MMA 15部、CHP 0.3部にて重合させ、グラフト共重合体 (III-d) を製造した。結果を表4に示す。

グラフト共重合体 (III-e) の製造

グラフト共重合体 (III-a) と同様の方法で、ゴム重合体 (B-2) 50部にSt 10部、MMA 40部、CHP 0.3部にて重合させ、グラフト共重合体 (III-e) を製造した。結果を表4に示す。

【0069】

【表4】

		III-a	III-b	III-c	III-d	III-e
ゴム重合体 (部)	B-1	—	—	—	50	—
	B-2	—	—	—	—	50
	A-1	65	—	—	—	—
	A-2	—	70	—	—	—
	A-3	—	—	60	—	—
単量体等 (部)	粒径	420	640	360	83	110
	AN	8	8	10	10	10
	St	14	22	10	25	—
	MMA	13	—	20	15	40
	CHP	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
重合転化率 (%)		98	99	98	98	98

【0070】5. 熱可塑性樹脂組成物の製造

1. で製造した共重合体 (I-a)、(I-b) のラテックス、2. で製造したマレイミド系共重合体 (II-a)、(II-b)、(II-c) のラテックス及び4. で製造したグラフト共重合体 (III-a)、(III-b)、(III-c)、(III-d)、(III-e) のラテックスを表5に示す所定の割合で混合し、フェノール系抗酸化剤を加えた後、塩化カルシウムを加えて凝固させた。凝固スラリーを熱処理、脱水乾燥して、アクリル酸エステル系共重合体 (I)、マレイミド系共重合体 (II) 及びグラフト共重合体 (III) 混合の樹脂組成物の粉末を得た。ついで得られた樹脂に、表5に示す所定の安定剤、滑剤を配合し、(株) タバタ製20Lブレンダーで均一にブレンドした。更に (株) タバタ製40m/mの1軸

ベント押出機で、250℃で溶融混練して、熱可塑性樹脂組成物のペレットを製造した (実施例-1～実施例-6)。

【0071】上記と同様にして共重合体 (I-a)、共重合体 (II-c)、グラフト共重合体 (III-a) 混合の樹脂組成物の粉末を得たのち、所定の安定剤、滑剤を配合し、上記と同様にして熱可塑性樹脂組成物のペレットをえた (比較例-1～比較例-4)。比較例2は凝固、熱処理時にパウダー化できず、以降の試験に供さなかった。各熱可塑性樹脂組成物の特性を評価し、結果を表5に示した。

【0072】[Tg (ガラス転移温度) の算出] 共重合体 (I) のTgは、各成分のホモポリマーのTg (「ポリマーハンドブック」記載) からFox式を用いて算出

50

した。

〔ゲル含有量の測定〕共重合体 (I) のラテックスに塩化カルシウムを加えて凝固させた。凝固スラリーを熱処理、脱水乾燥して得た樹脂粉末を、2%のメチルエチルケトン溶液とし、23℃で24時間放置し、100メッシュの金網で濾過して濾過残渣を乾燥し、測定した。

(濾過残渣重量/元の重量) × 100%で表す。

〔還元粘度の測定〕共重合体 (I) あるいは共重合体 (II) のラテックスに塩化カルシウムを加えて凝固させた。凝固スラリーを熱処理、脱水乾燥して得た樹脂粉末を、0.3g/dl濃度のN,N-ジメチルホルムアミド溶液として、30℃で還元粘度を測定した。

〔グラフト共重合体のグラフト率〕グラフト共重合体 (III) のパウダーを、メチルエチルケトンに溶解して、遠心分離し、メチルエチルケトン可溶分と不溶分を得た。この不溶分と可溶分との比率から、グラフト率を特定した。

〔ゴム重合体の粒径〕ゴム重合体ラテックスについて、(株)日機装社製のマイクロトラック粒径測定機を用いて測定した。

【0073】〔重合時の転化率〕重合時の転化率は、固形分濃度より、添加モノマー量に対する固形分量で計算した。

〔熱可塑性樹脂組成物の特性〕HIC値は、図1に示す成形体に23℃にて24km/Hrの速度で4.5kgの荷重を与えた時の加速度-時間変化を測定し、算出した〔指数〕。また試験後の成形体の天面の割れの有無を

◎ (全く割れ無)、○ (貫通していない割れあり)、× (貫通した割れ有) で評価した。

【0074】耐衝撃性は、IZOD衝撃強度で評価した。IZOD衝撃強度は、ASTMD-256規格 (1/4インチ厚み) の方法にて23℃にて測定した (単位: kgcm/cm)。引張強度 (単位: kg/cm²)、引張伸び (単位: %) は、ASTM D638規格にて1号ダンベルを使用し、23℃で評価した。

【0075】耐熱性 (HDT) は、ASTM D648の18.6kg/cm²荷重の熱変形温度で評価した。 (単位: °C)

流動性は、(株)ファナック製FAS100B射出成形機を使用し、シリンダー温度250℃、射出圧力1350kg/cm²にて、3mm厚みのスパイラル形状の金型内における樹脂の流動長 (単位: mm) で評価した。HIC値は小さいほど、その他の特性は数値が大きいほど優れている事を示す。上述のIZOD衝撃強度、引張り強度、引張り伸び、曲げ強度、曲げ弾性率、耐熱性に使用する試験片は、(株)ファナック製FAS100B射出成形機を使用し、シリンダー温度250℃で成形し、評価に供した。

【0076】成形品の外観性は、2mm (厚み) × 100mm × 150mm平板成形品の焼け、色むら、フローマーク、汚れを目視にて、◎ (極めて良)、○ (良)、× (悪) で、総合評価した。

【0077】

【表5】

(部数)		実施例								比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
共重合体 (I)	種類	a	a	a	b	a	a	a	a	a	a	a	a
	部数	15	20	10	40	15	10	10	10	2	70	7	15
	種類	a	a	a	c	b	b	b	b	c	c	c	c
	部数	45	55	30	40	35	20	20	20	85	10	3	45
共重合体 (II)	種類	a	a	b d	a	c	e	a	a	a	a	a	a
	部数	40	25	40 20	20	50	70	70	70	13	20	90	40
	種類	イ-1	イ-2	イ-3	イ-4	イ-5	イ-1	イ-1	イ-1	イ-5	イ-5	イ-5	イ-5
	部数	0.5	0.5	1.0	0.1	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
安定剤	種類	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-1	ロ-4	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-4	ロ-4	ロ-4	ロ-4
	部数	0.5	0.5	1.0	0.1	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	種類	ハ-1	ハ-2	ハ-3	ハ-4	ハ-5	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-5	ハ-5	ハ-5	ハ-5
	部数	0.5	0.5	1.0	0.1	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滑剤	種類	ニ-1	ニ-2	ニ-1	ニ-1	ニ-1	ニ-3	ニ-3	ニ-3	ニ-3	ニ-3	ニ-3	ニ-3
	部数	2.0	2.0	0.3	5	2.0	0.5	0.5	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0
	種類	ニ-1	ニ-2	ニ-1	ニ-1	ニ-1	ニ-3	ニ-3	ニ-3	ニ-3	ニ-3	ニ-3	ニ-3
	部数	2.0	2.0	0.3	5	2.0	0.5	0.5	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0
特性	HIC 値	380	410	350	370	360	290	290	290	580	-	180	370
	割れの有無	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	-	○	○
	I ZOD	46	40	51	33	38	51	51	51	7	-	65	45
	引張強度	285	325	240	255	250	205	205	205	540	-	160	280
耐熱性	引張伸び	51	45	71	47	56	72	72	72	6	-	58	50
	耐熱性	89	88	89	82	88	84	84	84	111	-	72	87
	流動性	870	900	770	890	860	720	720	720	620	-	360	870
	外観性	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	×	-	×	×

【0078】 [略号]

BA: ブチルアクリレート

2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート

MMA: メチルメタクリレート

AN: アクリロニトリル

St: スチレン

tDM: t-ドデシルメルカプタン

CHP: クメンハイドロパーオキシサイド

PMI: N-フェニルマレイミド

2EHMA: 2-エチルヘキシルメタクリレート

MAA: メタクリル酸

BMA: ブチルメタクリレート

イ-1: アデカアーガス社製MARK LA-77; 融点81-86℃、分子量480、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート

イ-2: アデカアーガス社製MARK LA-57; 融点132℃、分子量790、1, 2, 3-テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシカルボニル)ブタン

イ-3: チバガイギー社製TINUVIN 622LD; 軟化点55~70℃、分子量3000以上、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン重縮物、

イー4：チバガイギー社製TINUVIN 144；融点146～150℃、分子量685、2-（3，5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-2-*n*-ブチルマロン酸ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ビペリジル）

イー5：三共社製Sanol LS744；融点95-98℃、分子量260、2，6-ジメチル-4-ビペリジルベンゾエート

ロー1：アデカアーガス社製MARK HP-10；融点148℃、分子量566、2，2，-メチレンビス（4，6-ジ-*tert*-ブチルフェニルオクチル）ホスファイト

ロー2：アデカアーガス社製MARK PEP-24 G；融点165℃、分子量604、ビス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト

ロー3：アデカアーガス社製MARK PEP-36；融点237℃、分子量633、ビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト

ロー4：アデカアーガス社製MARK C；常温液体、分子量346、ジフェニルオクチルホスファイト

ハー1：アデカアーガス社製MARK AO-20；融点221℃、分子量784、1，3，5-トリス（3'，5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート

ハー2：アデカアーガス社製MARK AO-50；融点50℃、分子量531、*n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3'，5'-*tert*-ブチルフェニル）プロピオネート

ハー3：アデカアーガス社製MARK AO-60；融点120℃、分子量1178、テトラキス〔メチレン-3（3'，5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフ

ェニル）プロピオネート〕メタン

ハー4：アデカアーガス社製MARK AO-80；融点125℃、分子量741、3，9-ビス〔1，1-ジメチル-2-〔β-（3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシエチル〕2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン

ハー5：吉富製薬製ヨシノックス250；融点44℃、分子量234、2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール

ニー1：日本油脂製ユニスターH-476；融点63℃、分子量1192、ペンタエリスリトールテトラステアレート

ニー2：理研ビタミン製リケマールAZ-01；融点53℃、分子量697以上、ポリグリセリンのステアリン酸エステル

ニー3：理研ビタミン製リケマールSL-800；融点53-59℃、分子量538、ステアリルステアレート。

20 【0079】

【発明の効果】表5に示した結果から、実施例1～6に代表される本発明の熱可塑性樹脂組成物は、特に整形体のHIC値が低く、割れがなく、しかも耐熱変形性が高く、成形加工性に優れ、外観性も極めて良好である。

【図面の簡単な説明】

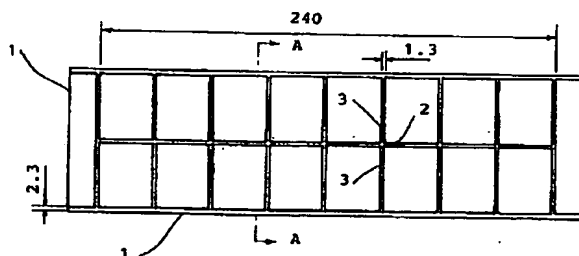
【図1】HIC値測定のために用いた成形体を示す状態図である。

【図2】図1のA-A断面図である。

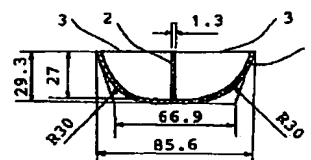
【符号の説明】

- 1 本体
2 縦リブ
3 横リブ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-コ-ト(参考)

C 0 8 K 5/524

C 0 8 K 5/524

C 0 8 L 33/08

C 0 8 L 33/08

35/00

35/00

51/04

51/04

F タ-ム(参考) 4J002 AE055 BC04X BC04Y BC08X
BC08Y BC09X BC09Y BC11X
BC11Y BG04X BG04Y BG05X
BG06X BG07Y BG10X BK00X
BN03W BN06W BN12W BN14W
BN15W BN16W CD19Y CM024
EH047 EH057 EJ066 EL126
EU086 EU196 EW066 FD034
FD036 FD170 FD175 FD177